

UNIVERSITÉ DE LYON

Faculté de Médecine et de Pharmacie. — N° 19

SUR LES

Constantes Physiques des Huiles

ET DES

HUILES ESSENTIELLES

*Recherches expérimentales sur leur chaleur spécifique, leur indice
de réfraction et leur degré iodique.*

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Section de Pharmacie

*Et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie
le 10 Décembre 1902*

PAR

PAUL BARRUEL

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

Né à Lyon, le 28 Août 1875



LYON

IMPRIMERIE WALTENER & C^{ie}, SUCCESSIONS DE MOUGIN-RUSAND

3, RUE STELLA, 3

—
1902

SUR LES
Constantes Physiques des Huiles
ET DES
HUILES ESSENTIELLES

*Recherches expérimentales sur leur chaleur spécifique,
leur indice de réfraction et leur degré iodique.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE LYON

Faculté de Médecine et de Pharmacie. — N° 19

SUR LES

Constantes Physiques des Huiles

ET DES

HUILES ESSENTIELLES

*Recherches expérimentales sur leur chaleur spécifique, leur indice
de réfraction et leur degré iodique.*

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Section de Pharmacie

*Et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie
le 10 Décembre 1902*

PAR

PAUL BARRUEL

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

Né à Lyon, le 28 Août 1875



LYON

IMPRIMERIE WALTENER & C^{ie}, SUCCESSIONS DE MOUGIN-RUSAND

3, RUE STÉLLA, 3

1902

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET. DOYEN.
LACASSAGNE ASSESSEUR.
CROLAS. QUESTEUR.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. PAULET, CHAUVÉAU

PROFESSEURS

Cliniques médicales	MM. LÉPINÉ. BONDET. BARD. PONCET. JABOULAY. FOCHIER. GAYET. GAILLETON. PIERRET. WEILL. MONOYER. HUGOUNENQ. CAZENEUVE. FLORENCE. LORTET. TESTUT. RENAUT. MORAT. TEISSIER. AUGAGNEUR. MAYET. TRIEPIER. POLLOSSON (M.) ARLOING. LACASSAGNE. COURMONT (J.) SOULIER. CROLAS.
Cliniques chirurgicales	
Clinique obstétricale et Accouchements.	
Clinique ophtalmologique	
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.	
Clinique des maladies mentales	
Clinique des maladies des enfants	
Physique médicale	
Chimie médicale et pharmaceutique	
Chimie organique et Toxicologie	
Matière médicale et Botanique	
Parasitologie	
Anatomie	
Anatomie générale et Histologie.	
Physiologie.	
Pathologie interne	
Pathologie externe.	
Pathologie et Thérapeutique générales	
Anatomie pathologique	
Médecine opératoire	
Médecine expérimentale et comparée.	
Médecine légale	
Hygiène	
Thérapeutique.	
Pharmacologie	

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique des maladies des femmes.	MM. POLLOSSON (A.) agrégé
Maladie des voies urinaires	CHANDELUX, —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx.	LANNOIS, —
Propédeutique médicale	ROQUE, —
Propédeutique chirurgicale	ROLLET, —
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN, —
Anatomie pathologique	DEVIC, —
Physiologie.	DOYON, —
Accouchements	FABRE, —
Botanique	BEAUVISAGE, —

AGRÉGÉS

MM. ROUX. COLLEL. BOYER. BARRAL. MOREAU. VALLAS.	MM. SIRAUD. DURAND. PIC. PAVIOT. NOVE-JOSSERAND.	MM. BÉRARD. SAMBUC. BORDIER. COURMONT (P.). CHATIN.	MM. VILLARD. TIXIER. FABRE. REGAUD. CAUSSE (Ch.).
--	---	--	--

M. BEAUDUN, Secrétaire

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. FLORENCE, Président ; M. BORDIER, Assesseur
MM. MOREAU et SAMBUC, Agrégés

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
MONSIEUR LE PROFESSEUR FLORENCE

A M. LE PROFESSEUR AGRÉGÉ BORDIER

AVANT-PROPOS

C'est à M. le Professeur agrégé BORDIER que nous devons le sujet de notre travail, c'est lui qui, par ses excellents conseils, nous a permis de mener à bien l'étude que nous avons entreprise : qu'il reçoive ici le témoignage de toute notre gratitude.

M. le Professeur FLORENCE a bien voulu nous faire l'honneur d'accepter la présidence de notre thèse, nous le prions d'accepter nos plus vifs remerciements.

Sur le point de terminer nos études, nous remercierons également tous nos maîtres qui nous ont guidé pendant plusieurs années.

INTRODUCTION

Nous étudierons d'abord, dans le premier chapitre de ce travail, les principales constantes physiques et chimiques des huiles et des huiles essentielles et les méthodes qui ont été le plus fréquemment employées pour les déterminer.

Nous exposerons ensuite dans le second chapitre, la série des recherches et des déterminations expérimentales qu'il nous a été donné de poursuivre relativement à l'étude de la chaleur spécifique des huiles et des huiles essentielles ; ce chapitre comprendra le détail de la méthode employée et de la technique suivie, les vérifications que nous avons entreprises, et les résultats obtenus avec les calculs qui ont servi à les établir.

Dans le troisième chapitre, nous indiquerons les recherches que nous avons faites sur la mesure de l'indice de réfraction et sur celle du degré iodique des corps étudiés.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré aux résultats fournis par chaque constante physique étudiée.

CHAPITRE PREMIER

Principales constantes physiques et chimiques des Huiles et des Huiles essentielles

I. — Principales Constantes Physiques

Sans insister sur la consistance, la couleur, la saveur, l'odeur qui ne peuvent donner que des indications relatives, nous nous occuperons principalement des constantes suivantes :

1° DENSITÉ

Parmi les méthodes indiquées pour la détermination de cette constante, nous indiquerons :

A. — *Méthode de la Balance Hydrostatique.* — Chacun des plateaux de cette balance est muni d'un crochet. On suspend à l'un d'eux par un fil un flotteur en verre qui est lesté avec du mercure, et on fait équilibre à ce flotteur avec de la tare placée dans l'autre plateau. On plonge ensuite complètement le

flotteur dans le liquide à étudier, et on rétablit l'équilibre avec des poids marqués p ; on agit de même avec de l'eau distillée, après avoir essuyé le flotteur, et on rétablit encore l'équilibre par des poids marqués p' :

$$\text{la densité } D = \frac{p}{p'}$$

B. — *Méthode de la Balance de Mohr.* — Ce procédé qui se rapproche du précédent est mis en œuvre à l'aide d'une balance dont l'un des bras du fléau est divisé en dix parties égales, et peut recevoir des poids cavaliers; à son extrémité est suspendu un flotteur en verre. Les poids cavaliers sont au nombre de quatre, le premier égale en poids celui de l'eau distillée que déplace le flotteur, chacun des autres possède un poids égal à $1/10$ de celui qui le précède.

L'autre bras du fléau porte un petit plateau métallique fixé par un crochet, et qui sert à établir l'équilibre du système. On place le liquide examiné dans une éprouvette, et on y fait plonger complètement le flotteur; pour rétablir l'équilibre on place successivement les cavaliers sur les divisions du fléau, en commençant par le plus grand. Lorsqu'on est arrivé à l'équilibre on n'a qu'à lire pour avoir les quatre premiers chiffres décimaux exprimant la densité du liquide étudié.

C. — *Méthode des densimètres.* — Des densimètres qui sont des aréomètres à poids constants et à volumes variables ont été construits spécialement pour l'étude des huiles, ils portent le nom d'*oléomètres*. Pour se servir de ses appareils, il suffit de les plonger dans le

liquide, ils donnent directement, par simple lecture, la densité cherchée.

D. — *Méthode du flacon.* — Cette méthode se met en pratique à l'aide de flacons spéciaux dits *picnomètres de Regnault*. L'appareil vide est d'abord placé sur le plateau d'une balance, à ses côtés on place un poids p supérieur à celui présumé du liquide à étudier, puis on fait équilibre avec de la tare sur l'autre plateau. On remplit alors le flacon du liquide examiné jusqu'au trait marqué, on replace ensuite le flacon bien séché sur le plateau et on rétablit l'équilibre par un nouveau poids p' :

$$p - p' = P \text{ poids du liquide}$$

Le flacon étant vidé, lavé, on y place de l'eau distillée jusqu'au même niveau, on le replace sur le plateau et on établit l'équilibre avec des poids marqués p'' :

$$p - p'' = P' \text{ poids d'un volume d'eau distillée égal à celui du liquide.}$$

$$D = \frac{P}{P'}$$

2^o SOLUBILITÉ

On peut essayer la solubilité dans des dissolvants appropriés, citons principalement l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme ; cette détermination étant facile, il n'y a pas lieu d'indiquer des procédés spéciaux.

3^e POUVOIR ROTATOIRE

On mesure le pouvoir rotatoire à l'aide d'instruments appelés *polarimètres*, sans entrer ici dans la théorie de ces appareils, nous décrirons en quelques mots un *polarimètre à pénombre*.

Polarimètre à pénombre

Il se compose :

1^o D'un tube portant vers l'extérieur une cuve qui contient une solution de bichromate de potassium ou une lame de ce sel, et à l'autre extrémité un nicol polariseur, enfin une lame de quartz.

2^o D'un nicol analyseur mobile que l'on fait tourner à l'aide d'un pignon ; ce nicol entraîne dans son mouvement une alidade munie d'un vernier qui se déplace sur un cadran gradué en degrés d'arc.

3^o Entre les deux systèmes, un espace dans lequel se place un tube généralement long de 20 centimètres et dans lequel on mettra le liquide à examiner.

4^o Enfin à l'extérieur du nicol analyseur, une lunette de Galilée.

La lumière monochromatique jaune est fournie par du chlorure du sodium placé dans une nacelle en platine que chauffe un bec de gaz.

On doit en outre se placer dans une salle obscure.

On s'assure d'abord que l'appareil est bien réglé, pour cela on remplit le tube d'eau distillée, on fait agir la source lumineuse placée au delà de la cuve à bichromate de potassium, on place l'œil à la lunette de

Galilée, on met au point, et on cherche, en agissant sur le pignon, à obtenir le même éclaircissement des deux demi-disques. Le zéro du vernier doit alors coïncider avec le zéro de la graduation, s'il n'en est pas ainsi, on tient compte de son déplacement lors de la lecture des résultats.

On peut alors procéder à une détermination avec le liquide à étudier, pour cela on en remplit le tube de 20 centimètres et on le remet à sa place ; on agit ensuite de même façon que nous l'avons indiqué précédemment, si la substance est active, on voit que l'égalité de teinte des deux demi disques n'existe plus. On fait alors tourner l'alidade mobile à droite ou à gauche jusqu'à ce que cette égalité de teinte soit rétablie ; on lit la déviation sur le cadran gradué.

4^o POINT DE SOLIDIFICATION

Pour la détermination de cette constante, on place une certaine quantité du liquide à examiner dans un tube à essai assez large, et on ferme avec un bouchon traversé en son milieu par un thermomètre qui plonge par tout son réservoir dans le liquide. On plonge ce système dans la glace pilée pour le refroidir, et quand le thermomètre cesse de descendre, on agite le liquide en y tournant le thermomètre à plusieurs reprises ; on voit alors le thermomètre remonter un peu, puis rester stationnaire, pendant que le corps se solidifie. C'est ce point d'arrêt du thermomètre, que l'on considère comme la température de solidification cherchée.

5^o FIGURES DE COHÉSION

Si on dépose avec précaution, à l'aide d'un tube effilé, une goutte d'huile à la surface de l'eau placée dans un verre à large ouverture, cette goutte ne prend pas une forme quelconque, mais elle s'étale et revêt une forme spéciale pour chaque huile, forme qui est la *figure de cohésion* de l'huile étudiée. Thomlinson, Chatin, Beauvisage se sont spécialement occupés de cette question. Ce procédé peut, dans certains cas, donner de bonnes indications, les figures formées sont caractéristiques pour certaines huiles, mais le sont moins pour d'autres; en tous cas, cette méthode ne semble pas actuellement suffisante dans le cas de falsifications par des mélanges; en outre, pour certaines huiles, il semble que la figure ne demeure pas toujours la même et que ses contours se modifient avec le temps. Cette constante a surtout de la valeur pour les huiles pures.

6^o FLUIDITÉ

Les instruments qui servent à la mesure de cette constante s'appellent des *ixomètres*; ils sont fondés sur la plus ou moins grande facilité que possède une huile à s'écouler par un tube de diamètre donné; nous en décrirons deux :

A. — *Ixomètre de Barbey*. — Il se compose essentiellement d'un tube en U, fait lui-même de deux parties inégales, l'une formée d'un gros tube vertical, l'autre

d'un petit tube vertical aussi; ils communiquent par un tube horizontal. Dans le petit tube, on met une tige d'acier qui crée, par sa présence, un espace annulaire de dimensions déterminées; le petit tube possède à son extrémité un petit déversoir, et le grand tube se termine par un entonnoir à trop plein; en outre, un réservoir supérieur maintient dans cet entonnoir un niveau constant. Le tube en U est entouré d'un bain-marie métallique qui maintient la température constante.

Pour se servir de cet appareil, on le remplit du liquide examiné, jusqu'à léger excès, dans l'entonnoir supérieur; on chauffe le bain-marie et on fait couler le liquide par le déversoir du petit tube, la température restant la même. On mesure le volume du liquide écoulé en un temps donné et on rapporte à l'heure.

B. — *Ixomètre de Berland et Chenevier*. — Il se compose d'un système de tube en U de même diamètre sur toute leur longueur. Le second tube est traversé par une tige métallique qui porte à sa partie supérieure un tronc de cône fermant plus ou moins l'ouverture du tube; ce second tube se termine par un déversoir qui sert à la sortie du liquide. L'huile est chauffée à une température constante dans des réservoirs à niveau constant, situés en-dessus des tubes. A l'extérieur de tout cet ensemble, est une enveloppe métallique destinée à maintenir la température constante; deux thermomètres indiquent la température de l'enceinte et un troisième celle de l'huile. On maintient donc l'appareil à une température fixe, en faisant circuler dans l'enceinte des courants de vapeur, et quand

les trois thermomètres concordent, on fait passer le liquide pendant un temps déterminé, on en mesure le volume et on rapporte à l'heure.

7° DEGRÉ D'ÉCHAUFFEMENT SULFURIQUE

Cette méthode, établie pour la première fois par Maumené, consiste à mesurer l'élévation de température produite par l'addition à l'huile d'acide sulfurique concentré.

Pour faire cette détermination, on ajoute à 15 centimètres d'huile placée dans un vase cylindrique, 5 centimètres d'acide sulfurique concentré, on agite. On avait, auparavant, noté la température initiale de l'huile, on la note à nouveau avec un thermomètre, quelques minutes après avoir agité le mélange, on fait la différence et on a l'élévation de température pour la quantité de liquide employé.

8° LUMINESCENCE

Radzizewski était déjà arrivé à provoquer la luminescence de certains corps organiques, en les chauffant avec de la potasse alcoolique. Récemment, le professeur Raphaël Dubois a reconnu qu'un grand nombre de composés organiques jouissent de cette propriété. « En particulier, il arriva à l'obtention de cette luminescence à froid avec des corps tels que les essences de camomille, de romarin, de cumin, d'illicium anisatum. L'essence de roses (roséol) brille aussi à froid avec la potasse alcoolique, ce qui la différencie de celles de

géranium et de pélargonium. On pourrait ainsi arriver à distinguer certaines falsifications récentes, par l'essai photométrique; toutefois, il faut se mettre en garde contre certaines causes d'erreur : ainsi, l'essence de térébenthine, qui ne brille pas à froid avec la potasse alcoolique, brille un peu quand elle est ancienne. Enfin, il faut, pour obtenir l'optimum de luminescence, de concentrations variables de la solution alcoolique d'alcali caustique; il faut aussi être bien sûr de la qualité du corps essayé. » — (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 2^e semestre, 1902.)

II. — Principales constantes chimiques

Indiquons maintenant en quelques mots quelles sont les principales constantes chimiques employées pour les huiles et les huiles essentielles.

1^o *La coloration par les réactifs*, qui donne dans un certain nombre de cas des indications caractéristiques pour les huiles.

2^o *L'Indice de saponification ou de Koettstorfer*, c'est-à-dire la quantité de potasse nécessaire pour saponifier complètement 1 gramme de l'huile examinée.

3^o *L'Indice de Brôme*, c'est-à-dire la quantité de brôme fixée par un poids déterminé de l'huile étudiée.

4^o *L'Indice d'Acétyle* (Bénédict et Ulzer), qui donne la quantité d'anhydride acétique fixée par 1 gramme d'huile.

5° *L'Indice de Hehner* (acides gras fixes). — Cette constante donne la quantité d'acides gras fixes que renferment 100 grammes d'huile.

6° *L'Indice de Reichert* (acides gras volatils), qui est la quantité de solution demi-normale alcaline, évaluée en centimètres cubes, nécessaire pour neutraliser les acides volatils de 5 grammes d'huile.

7° *Le degré d'acidité*, ou la quantité de solution normale de potasse neutralisée par 1 gramme d'huile.

8° *L'action des réactifs nitreux*. — Cette constante repose sur cette remarque que les réactifs nitreux font coaguler certaines huiles, (dites non siccatives) et sont sans action sur d'autres (dites huiles siccatives); cette question a été étudiée par un grand nombre de chimistes, entre autres Poutet et Boudet. On a pu ainsi déterminer les temps nécessaires à la solidification, avec ces réactifs nitreux, de mêmes quantités d'huiles différentes, et obtenir par là des indications utiles.

Nous devons maintenant faire remarquer que parmi toutes ces constantes physiques et chimiques dont nous venons de parler, les unes s'appliquent indifféremment aux huiles et autres huiles essentielles, d'autres seulement à l'une de ces deux catégories de corps.

CHAPITRE II

Etude de la Chaleur spécifique des Huiles et des Huiles essentielles

I. — Définition de la chaleur spécifique

On sait que la chaleur spécifique, ou la capacité calorifique d'un corps est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids de ce corps pour élever sa température de 1 degré centigrade. Rappelons également que l'unité de quantité de chaleur s'appelle la calorie, et que cette calorie étant par définition « la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de l'unité de poids d'eau distillée de 1 degré centigrade », il s'en suit que la calorie n'est autre chose que la chaleur spécifique de l'eau pure, égale à 1 et prise comme unité.

Jusqu'ici les déterminations de chaleur spécifique concernant les huiles et les huiles essentielles ne semblent pas avoir été effectuées en bien grand nombre par les expérimentateurs; on trouve bien à ce sujet

quelques indications données çà et là dans divers traités, mais nulle part, on ne voit le résultat de leur recherche méthodique, et c'est cette constatation qui nous a déterminé à entreprendre les recherches dont nous allons maintenant parler.

II. — Méthodes employées pour sa détermination

Différentes méthodes ont été utilisées pour déterminer la chaleur spécifique, les unes se rapportent aux solides, nous n'en parlerons pas, d'autres sont employées dans le cas des liquides, et parmi ces dernières nous en citerons trois.

La première que nous rappellerons brièvement est la :

1° MÉTHODE DES MÉLANGES

On prend un poids P d'un liquide et on l'introduit dans un récipient en forme de bouteille (ce récipient est généralement en platine), dont le poids en eau ($\pi. c$) a été déterminé au préalable. On plonge dans ce vase un thermomètre, puis l'ensemble du système est porté à la température T ; on agite et on lit cette température sur la tige thermométrique. On place ensuite le système dans l'eau d'un calorimètre on regarde au début de l'expérience la température t de l'eau du calorimètre, et après avoir agité, on lit plusieurs fois les températures indiquées par le thermomètre de la bouteille et par celui du calorimètre.

Soit θ la température de l'eau du calorimètre, et t_1 la température du liquide et de son récipient.

En représentant par x la chaleur spécifique du liquide, on peut poser l'équation d'égalité entre la chaleur perdue par le liquide et le récipient qui le contient, et la chaleur gagnée par le calorimètre :

$$Px(T - t_1) + \pi c(T - t_1) = (\theta - t)p + \text{valeur en eau de l'appareil}$$

On tire x de cette équation, on effectue les calculs et on obtient la chaleur spécifique cherchée.

2°. — MÉTHODE DU RÉCHAUFFEMENT

Cette méthode a été récemment indiquée par Negreano.

Le principe consiste dans la comparaison des temps nécessaires pour élever d'un même nombre de degrés des volumes égaux d'eau et d'un liquide quelconque quand ils sont chauffés dans un même courant électrique.

Voici la manière d'opérer : On intercale dans le circuit d'un accumulateur une spirale métallique et une résistance auxiliaire qui peut être augmentée ou diminuée à volonté ; la spirale est introduite dans une éprouvette en verre où l'on met successivement l'eau et le liquide dont on cherche la chaleur spécifique, jusqu'au même niveau. On place un thermomètre sensible dans le liquide au milieu de la spirale.

Supposons que l'on ait introduit un liquide dans l'éprouvette et que le courant traverse le circuit, on note le temps évalué en secondes, quand les tempéra-

tures s'élèvent de degrés en degrés. L'expérience montre qu'à partir d'un moment déterminé, et pendant une certaine durée, les temps nécessaires pour que les températures s'élèvent d'un même nombre de degrés sont sensiblement égaux. Dans ce cas, les quantités de chaleurs cédées par le courant à l'éprouvette en verre et au thermomètre sont presque nulles. Soit, d'une façon générale q la quantité de chaleur cédée par le courant au liquide, r la résistance du fil en ohms, i l'intensité en ampères, t le temps en secondes, J l'équivalent mécanique de la chaleur, on a :

$$q = \frac{1}{J} r i^2 t$$

Si le poids du liquide égale p grammes, sa chaleur spécifique inconnue x , et θ l'élévation de température, on a :

$$(1) \quad q = \frac{1}{J} r i^2 t = p x \theta$$

On opérera de même avec l'eau, on introduira l'eau dans l'éprouvette jusqu'au même niveau et on observera le temps t' pendant lequel la température s'élèvera d'un même nombre de degrés θ' , on aura :

$$(2) \quad q' = \frac{1}{J} r i^2 t' = p' \theta'$$

p' étant le poids de l'eau

De la comparaison des équations 1 et 2, on a :

$$\frac{t}{t'} = \frac{p x \theta}{p' \theta'}$$

d'où l'on déduit x la chaleur spécifique du liquide.

3°. — MÉTHODE DU REFROIDISSEMENT

La troisième méthode que l'on peut employer est la *méthode du refroidissement*. C'est elle que nous avons choisie, aussi allons-nous nous y arrêter et la décrire dans tous ses détails.

(A). — **Principe.** — Le principe de cette méthode peut s'énoncer ainsi :

« Il existe pour deux liquides différents une relation constante entre les temps de refroidissement et le produit des poids par les chaleurs spécifiques ».

(B). — **Equation.** — Soit p un certain poids d'un liquide et c sa chaleur spécifique, on porte ce liquide à une température T et on note le temps nécessaire pour que sa température descende jusqu'à t .

Si on fait ensuite la même détermination pour un poids p' d'eau distillée dont la chaleur spécifique est égale à l'unité, on obtient la proportion suivante, en représentant par θ et θ' les temps de refroidissements respectifs du liquide choisi et de l'eau pour passer de T à t .

$$\frac{p \cdot c}{p'} = \frac{\theta}{\theta'}$$

On voit que dans cette proportion $\frac{p \cdot c}{p'}$ est le rapport des valeurs en eau des deux liquides étudiés, tandis que $\frac{\theta}{\theta'}$ est le rapport de leurs temps de refroidissement.

Mais la proportion précédente est incomplète, car il faut tenir compte de la valeur en eau du vase qui renferme les liquides, et aussi de celle de la partie du

thermomètre qui est immergée. Nous indiquerons plus loin de quelle façon on calcule ces valeurs en eau, représentons pour l'instant leur somme par k , la proportion devient :

$$\frac{p \cdot x + k}{p' + k} = \frac{\theta}{\theta'}$$

il ne reste plus qu'à tirer x et l'on obtient :

$$x = \frac{\theta (p' + k) - \theta' k}{p \theta'}$$

Cette équation nous servira à effectuer tous nos calculs.

C. — **Appareil.** — L'appareil tel que l'a construit M. le Professeur Bordier au Laboratoire de Physique médicale de la Faculté de médecine de Lyon se compose de quatre parties :

- a) Le récipient intérieur;
- b) L'enceinte à 0 degré;
- c) La cloche à glace;
- d) Le récipient extérieur.

a) Le récipient destiné à recevoir soit l'eau distillée, soit le liquide à étudier est un petit vase en laiton **V** à parois minces, affectant la forme d'un cylindre. Ce récipient se ferme exactement par un bouchon de même métal, percé en son milieu d'une ouverture par laquelle passe la tige d'un thermomètre. Cette tige est solidement maintenue à l'aide d'une petite pièce de caoutchouc qui ferme complètement l'orifice du bouchon, et permet de faire pénétrer plus ou moins la tige thermométrique.

Le thermomètre lui-même est à mercure et gradué en cinquièmes de degrés.

b) L'enceinte à 0 degré est constituée par un cylindre de laiton RR' (fig. 1), beaucoup plus grand que le récipient, et recouvert à sa partie intérieure de noir de fumée; ce cylindre se ferme à l'aide d'un couvercle en bois PP' qui déborde de chaque côté d'une longueur à peu près égale à celle du diamètre du cylindre. Cette disposition permet au système de reposer sur la troisième partie de l'enceinte comme nous le verrons plus loin.

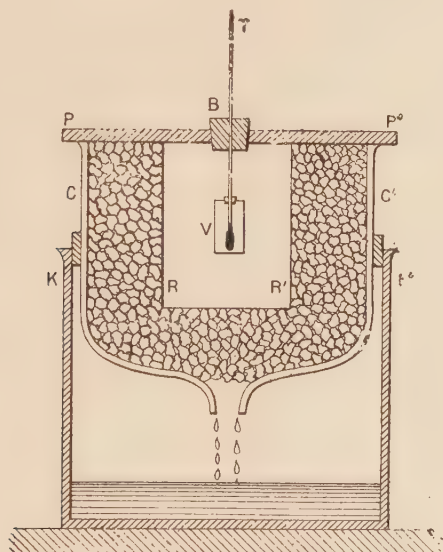


FIG. 1

En son milieu, selon l'axe du cylindre, le couvercle de bois est percé d'un orifice relativement large que ferme un bouchon de liège B, traversé par la tige thermométrique, supportant le récipient rempli de liquide.

c) L'enceinte dont nous venons de parler est disposée dans une grande cloche en verre tubulée CC' destinée à être remplie de glace pilée. C'est sur les bords de cette cloche que viennent s'appuyer les extrémités du couvercle en bois de l'enceinte à 0 degré.

d) L'eau provenant de la fusion de la glace s'écoule par la tubulure dans le récipient extérieur qui n'est autre qu'un cristalliseur KK' sur lequel repose la cloche de verre maintenue en place par une armature de fil de laiton.

D. — Déterminations des valeurs en eau du récipient et du thermomètre. — Il faut d'abord déterminer la valeur en eau du récipient, cette valeur s'obtient en multipliant le poids du vase qui est de 14 gr. 89 par la chaleur spécifique du laiton soit 0,095, on obtient le chiffre de 1 gr. 414 valeur en eau du récipient.

Pour la détermination de la valeur en eau de la partie de la tige thermométrique qui plonge dans le récipient,

le calcul est le même, le volume occupé par cette tige est de 0 cc. 6, en multipliant ce nombre par 0,46, chaleur spécifique du verre, on obtient 0,276 valeur en eau de la partie de la tige immergée.

La somme de ces deux valeurs en eau, représentée par k dans l'équation, comme nous l'avons vu plus haut, sera donc $1,414 + 0,276 = 1,69$.

E. — Manuel opératoire. — L'appareil ayant été monté, on remplit de glace finement pilée la cloche tubulée, de façon que le niveau de la glace arrive jusqu'au couvercle en bois de l'enceinte à 0 degré. La largeur de ce couvercle étant moindre que le diamètre de la cloche,

il arrive que la partie supérieure de celle-ci n'est pas fermée ; dans cette partie, on a soin de faire arriver la glace à la hauteur des bords de la cloche. Cela fait, on ferme l'orifice de l'enceinte avec un bouchon.

On prend alors le vase en laiton, et on y verse le liquide à étudier, toujours jusqu'au même niveau marqué par une rainure qui sert de trait de repère. On pèse ensuite le liquide par la méthode du poids maximum, et par double pesée par conséquent sur une balance sensible au milligramme. On enfonce alors le thermomètre dans le couvercle du récipient en laiton, en faisant passer sa tige par l'ouverture médiane ; cette tige traverse à frottement la petite rondelle de caoutchouc. Un bouchon de liège reste toujours fixé au thermomètre. Ce thermomètre étant enfoncé jusqu'à ce que la base du réservoir touche le fond du récipient, on est sûr de faire ainsi plonger dans le liquide une longueur toujours la même de la tige. On avait pris d'ailleurs la même précaution pour le calcul de la valeur en eau de la tige thermométrique. On prend alors le système par l'extrémité supérieure de la tige du thermomètre, et on le place dans une petite étuve composée d'une capsule en tôle émaillée à l'intérieur de laquelle un petit vase métallique fait l'office de bain-marie. On verse de l'eau dans la capsule, et on place le récipient au fond du bain-marie, puis on chauffe doucement sur un réchaud à gaz.

Habituellement, dans la méthode du refroidissement, lorsqu'il s'agit d'un liquide quelconque, chloroforme ou alcool par exemple, on porte d'abord celui-ci à une

température de $+ 60$ degrés, et on compte le temps nécessaire pour qu'il se produise un abaissement de 20 degrés ; l'enceinte de refroidissement étant à la température ordinaire.

Mais dans le cas qui nous occupe, pour les huiles et encore plus pour les huiles essentielles, la température de 60 degrés est trop forte à cause de la volatilité des corps étudiés, et en raison des altérations que la chaleur pourrait y produire ; aussi avons-nous pris comme valeur initiale la température de 45 degrés et nous avons également compté le temps nécessaire à un abaissement de 20 degrés ; seulement pour avoir plus facilement une chute de température aussi grande que dans le cas des liquides ordinaires, nous avons placé à 0 degré notre enceinte de refroidissement.

On chauffe donc doucement le récipient dans l'étuve, comme nous l'avons dit, et lorsque la température indiquée par le thermomètre a un peu dépassé $+ 45$ degrés, qu'elle se trouve par exemple à $+ 45^{\circ}, 5$, on porte le système V. B. T. tenu par la tige du thermomètre dans l'enceinte RR' de refroidissement. On enlève à ce moment le bouchon de liège qui ferme l'ouverture de l'enceinte, et celui qui est fixé au thermomètre vient prendre sa place.

Pendant cette opération, la température continue à monter encore un peu et atteint $46^{\circ}, 5$ à 47 degrés.

Bientôt cependant l'abaissement de la température se manifeste, et la colonne mercurielle commence à descendre ; au moment exact où elle passe à la division 45 degrés, on met en marche un chronomètre gradué en cinquièmes de secondes, et l'on mesure le temps qui

s'écoule jusqu'au moment où cette colonne mercurielle passe à la division 25 degrés. La détermination du temps de refroidissement de l'eau avait été faite une fois pour toutes, et la valeur, toujours la même, rentrait dans tous les calculs. On verra plus loin comment cette valeur a été déterminée.

Lorsqu'on effectuait plusieurs expériences de suite, il fallait avoir soin de remettre, si cela était nécessaire, de la glace dans la cloche de verre, afin de ne jamais laisser dégarnir la partie supérieure de l'enceinte ; en outre, il fallait entre chaque expérience nettoyer soigneusement le récipient de laiton avec un liquide approprié : benzine pour les huiles, alcool à 90 degrés pour les huiles essentielles.

F. — Exemple d'analyse. — Soit à déterminer la chaleur spécifique d'un échantillon d'essence d'anis vert.

On place le vase en laiton sur l'un des plateaux de la balance, et à côté un poids de 50 grammes ; on fait équilibre sur l'autre plateau avec de la tare. On remplit ensuite le récipient avec de l'essence à examiner jusqu'à la rainure servant de repère, puis on le replace sur la balance ; le poids de 50 grammes est devenu trop fort, on l'enlève, et on ajoute des poids marqués jusqu'à équilibre, soit 30 gr. 47.

$$p = 50 - 30,47 = 19 \text{ gr. } 53$$

On enfonce alors le thermomètre (qui a déjà le bouchon de liège fixé sur sa tige) dans le récipient en laiton, on porte le système à l'étuve jusqu'à la température indiquée ; on place ensuite le système dans l'enceinte et note, comme on l'a dit, la température de

refroidissement. Soit que la colonne mercurielle du thermomètre ait mis 735'' pour passer de 45 degrés à 25 degrés.

$$\text{On a : } \theta = 735''$$

Pour l'eau p' et θ' ont été préalablement évalués, on a trouvé :

$$\begin{aligned} p &= 20 \text{ gr. } 845 \\ \theta &= 1516'' \end{aligned}$$

D'autre part on a déjà vu que la somme des valeurs en eau du récipient et de la partie du thermomètre immergée était égale à 1, 69, on a donc :

$$k = 1, 69$$

On remplace dans l'équation indiquée les lettres par leurs valeurs et on a :

$$x = \frac{735 \times (20,845 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{49,53 \times 1516}$$

$x = 0, 4719$ qui est la chaleur spécifique de l'huile essentielle d'anis vert.

G. — Détermination du temps de refroidissement pour l'eau (θ'). — On a vu précédemment que cette valeur avait été déterminée une fois pour toutes avec un poids d'eau distillée exactement pesé. Etant donné l'importance de cet élément, puisqu'il rentre dans tous les calculs, nous pensons qu'il est bon de donner quelques détails sur la façon dont ce chiffre a été obtenu.

Nous avons d'abord déterminé cette donnée expérimentalement, c'est-à-dire que nous avons fait deux expériences, en plaçant de l'eau distillée dans le récipient de laiton, et en opérant comme il a été dit plus

haut. Avec un poids d'eau distillée égal à 20 gr. 815, nous avons obtenu dans ces deux expériences :

1^{re} Expérience : $\theta' = 1468''$

2^e Expérience : $\theta' = 1463''$

La moyenne entre ces deux chiffres nous a donné approximativement 1465'' et c'est ce chiffre que nous avons pris comme *moyenne expérimentale*.

Nous avons ensuite recherché la même donnée par le calcul, et pour cela, dans l'équation

$$x' = \frac{\theta(p' + k) - \theta'k}{p\theta'}$$

nous avons changé d'inconnue ; nous avons supposé x connu et θ' inconnu, et en représentant dans la nouvelle équation θ' par x et la chaleur spécifique connue par A nous avons obtenu l'équation suivante :

$$A = \frac{\theta(p' + k) - xk}{px}$$

$$\text{d'où l'on tire : } x = \frac{\theta(p'x + k)}{A \cdot p + k}$$

Comme liquides dont la chaleur spécifique est connue, nous avons choisi la benzine et le chloroforme.

Ayant donc placé dans le récipient en laiton un poids p de benzine chimiquement pure égal à 17,055, nous avons effectué une expérience selon la méthode indiquée ; nous avons trouvé

$$\theta = 597''$$

p' le poids de l'eau est connu, nous avons déjà dit qu'il égale 20 gr. 815. La chaleur spécifique de la benzine A

est égale à 0,399. $h = 1,69$ comme on l'a vu; tout étant connu, on remplace dans l'équation les lettres par leurs valeurs et on obtient :

$$x = \frac{597 \times (20,815 + 1,69)}{0,399.17055 + 1,69}$$

$$x = 1580''$$

Nous avons procédé avec le chloroforme chimiquement pur à une semblable expérience, nous avons trouvé :

$$p = 28 \text{ gr. } 865$$

$$\theta = 565''$$

On sait que $A = 0,225$, et p' et k ayant toujours la même valeur, on a

$$x = \frac{565 \times (20,815 + 1,69)}{0,225.28.565 + 1,69}$$

$$x = 1554''$$

Nous avons choisi la moyenne entre 1580'' et 1554'' soit 1567'' et nous avons conservé ce chiffre comme *moyenne théorique*.

Prenant enfin la moyenne entre les deux chiffres moyens trouvés expérimentalement (1465'') et théoriquement (1567''), nous avons trouvé 1516'' qui a été le chiffre *définitivement adopté* dans les calculs comme temps de refroidissement de l'eau.

On peut nous objecter maintenant que nous ne sommes pas certains que ce chiffre soit réellement exact, nous répondrons qu'il a été probablement assez bien choisi, puisqu'en l'utilisant nous avons obtenu une bonne vérification de la méthode.

II. — Vérification de la méthode. — On pouvait en effet

se demander jusqu'ici si la méthode qui avait servi à nos expériences donnait de bons résultats, si les chiffres obtenus comme étant les chaleurs spécifiques des corps étudiés étaient bien exacts. Nous pourrions déjà répondre qu'en plaçant le récipient en laiton dans une enceinte à 0 degré, nous avons assuré par là un fonctionnement régulier de l'appareil, et que c'était déjà se mettre dans d'excellentes conditions que d'être certain d'avoir des expériences toutes comparables entre elles.

Cependant nous avons entrepris d'autres vérifications de la méthode, et d'abord pour nous assurer des bonnes conditions du refroidissement du liquide placé dans le récipient, au centre de l'enceinte refroidie, nous avons relevé toutes les minutes le point de la colonne thermométrique. Pour cette opération, nous nous sommes servi d'un chronomètre battant la seconde. Le liquide sur lequel nous avons fait cette détermination est l'eau; les nombres obtenus permettent de construire facilement la courbe de refroidissement du liquide, il suffit pour cela de porter en ordonnées les abaissements thermométriques, et en abscisses les temps évalués en minutes.

Voici les nombres obtenus :

Températures	Temps	Températures	Temps
	m. s.		m. s.
45 degrés	0,00	34 degrés	10,15
44 »	0,47	33 »	11,23
43 »	1,35	32 »	12,33
42 »	2,25	31 »	13,47
41 »	3,17	30 »	15,2
40 »	4,11	29 »	16,20
39 »	5,7	28 »	17,43
38 »	6,3	27 »	19,11
37 »	7,3	26 »	20,41
36 »	8,4	25 »	22,13
35 »	9,8		

Voici maintenant la courbe obtenue :

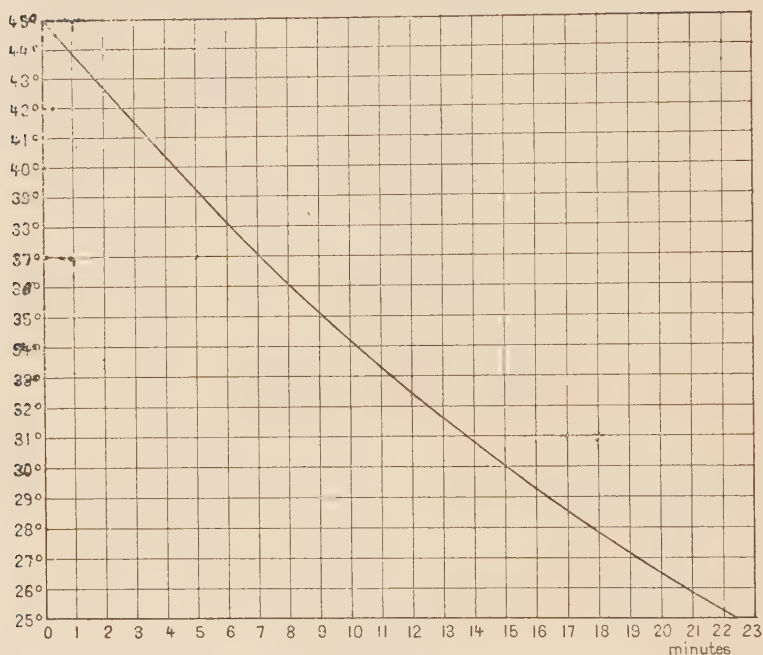


FIG. 2

On voit en observant la courbe ci-dessus que le refroidissement se fait dans de bonnes conditions de régularité.

Ensuite avant de l'utiliser pour déterminer la chaleur spécifique des huiles et des huiles essentielles, nous avons voulu voir ce qu'elle donnerait avec des liquides dont la chaleur spécifique est bien établie ; nous nous sommes adressés pour cela au chloroforme, à la benzine, à l'alcool.

Les résultats trouvés, après avoir effectué les expériences selon le procédé habituel, ont été les suivants :

Pour le chloroforme, nous avons trouvé $x = 0,223$;

or, le chiffre indiqué pour la chaleur spécifique chloroforme est de 0,225, on voit donc que la différence est très faible et fait partie des erreurs dites d'expérience.

Avec la benzine, dont la chaleur spécifique indiquée dans les livres est de 0,399, la méthode que nous avons appliquée nous a fourni la valeur de 0,402.

Avec l'alcool absolu, nous avons trouvé 0,573 au lieu de 0,579 qui est le chiffre indiqué dans les tables.

On voit par les trois vérifications que la concordance est très suffisante et qu'elle témoigne de la valeur de la méthode, comme du bon fonctionnement de l'appareil.

Voici maintenant les résultats que nous avons obtenus. Nous avons indiqué tout d'abord le nom de l'huile, puis nous avons écrit les données qui nous avaient servi à effectuer les calculs, enfin le résultat, c'est-à-dire la chaleur spécifique trouvée.

III. — Calculs et Résultats

HUILES

Huile d'olives :

$$x = \frac{847 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,36 \times 1516} = 0,592$$

Huile d'amandes :

$$x = \frac{912 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,99 \times 1516} = 0,658$$

Huile de vaseline :

$$x = \frac{711 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,30 \times 1516} = 0,5124$$

Huile de ricin :

$$x = \frac{960 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{19,66 \times 1516} = 0,6389$$

Huile de foie de morue vierge :

$$x = \frac{764 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{19 \times 1516} = 0,5079$$

Huile de foie de morue blanche :

$$x = \frac{765 \times (20,815) + 1,69 - 1516 \times 1,69}{18,945 \times 1516} = 0,5102$$

Huile de foie de morue blonde :

$$x = \frac{752 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,635 \times 1516} = 0,5083$$

Huile de foie de morue brune :

$$x = \frac{773 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{19,05 \times 1516} = 0,5136$$

Huile de phoque :

$$x = \frac{746 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,565 \times 1516} = 0,5054$$

Huile de croton :

$$x = \frac{795 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,415 \times 1516} = 0,5491$$

Huile de lin :

$$x = \frac{843 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,46 \times 1516} = 0,593$$

Huile de colza :

$$x = \frac{774 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,16 \times 1516} = 0,5396$$

Huile d'arachides :

$$x = \frac{812 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,88 \times 1516} = 0,5489$$

Huile de noix :

$$x = \frac{780 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{19,73 \times 1516} = 0,501$$

Huile de sésame :

$$x = \frac{781 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,73 \times 1516} = 0,5287$$

Huile d'œillette :

$$x = \frac{581 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{11,815 \times 1516} = 0,5869$$

Huile de coton ordinaire :

$$x = \frac{762 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,525 \times 1516} = 0,5193$$

Huile de coton démarginée :

$$x = \frac{781 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,75 \times 1516} = 0,5282$$

Huile de pied de bœuf :

$$x = \frac{768 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,29 \times 1516} = 0,532$$

HUILES ESSENTIELLES

Huile essentielle d'anis vert :

$$x = \frac{735 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{19,53 \times 1516} = 0,4719$$

Huile essentielle d'anis étoile :

$$x = \frac{727 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{19,673 \times 1516} = 0,4602$$

Huile essentielle d'anis artificielle (Anéthol) :

$$x = \frac{765 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{49,45 \times 1516} = 0,4969$$

Huile essentielle de cannelle de Chine :

$$x = \frac{722 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{20,072 \times 1516} = 0,4497$$

Huile essentielle de cannelle de Ceylan :

$$x = \frac{727 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{49,14 \times 1516} = 0,4755$$

Huile essentielle de cannelle artificielle :

$$x = \frac{740 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{49,852 \times 1516} = 0,4682$$

Huile essentielle de bergamotte :

$$x = \frac{721 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{47,705 \times 1516} = 0,509$$

Huile essentielle de bergamotte artificielle :

$$x = \frac{732 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{47,358 \times 1516} = 0,5286$$

Huile essentielle de Wintergreen :

$$x = \frac{693 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{21,12 \times 1516} = 0,4070$$

Huile essentielle de Wintergreen artificielle :

$$x = \frac{715 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{21,16} = 0,4217$$

Huile essentielle de citron :

$$x = \frac{648 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{47,07 \times 1516} = 0,4645$$

Huile essentielle de citron artificielle :

$$x = \frac{718 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,259 \times 1516} = 0,5196$$

Huile essentielle de violettes artificielle (Ionone) :

$$x = \frac{756 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,926 \times 1516} = 0,5036$$

Huile essentielle de Néroli :

$$x = \frac{753 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,475 \times 1516} = 0,5429$$

Huile essentielle de Néroli artificielle :

$$x = \frac{790 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,73 \times 1516} = 0,5661$$

Huile essentielle d'amandes amères :

$$x = \frac{703 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{20,165 \times 1516} = 0,4337$$

Huile essentielle d'amandes amères artificielle :

$$x = \frac{657 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{21,455 \times 1516} = 0,3758$$

Huile essentielle de mirbane :

$$x = \frac{660 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{22,095 \times 1516} = 0,3669$$

Huile essentielle de lavande :

$$x = \frac{732 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,33 \times 1516} = 0,5295$$

Huile essentielle d'aspic :

$$x = \frac{766 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,39 \times 1516} = 0,5264$$

Huile essentielle de romarin :

$$x = \frac{672 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,61 \times 1516} = 0,4705$$

Huile essentielle de Portugal :

$$x = \frac{646 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{16,755 \times 1516} = 0,4714$$

Huile essentielle de camomille :

$$x = \frac{799 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{19,445 \times 1516} = 0,5230$$

Huile essentielle d'eucalyptus :

$$x = \frac{704 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,90 \times 1516} = 0,4894$$

Huile essentielle de girofle :

$$x = \frac{842 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{21,625 \times 1516} = 0,4998$$

Huile essentielle de menthe poivrée du Japon (mentha arvensis) :

$$x = \frac{887 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,70 \times 1516} = 0,6484$$

Huile essentielle de menthe poivrée d'Amérique (mentha piperita) :

$$x = \frac{625 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{15,895 \times 1516} = 0,4773$$

Huile essentielle de menthe française :

$$x = \frac{761 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,95 \times 1516} = 0,5350$$

Huile essentielle de menthe anglaise :

$$x = \frac{825 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{19,245 \times 1516} = 0,5485$$

Huile essentielle de cajeput :

$$x = \frac{669 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{16,745 \times 1516} = 0,4921$$

Huile essentielle de cumin :

$$x = \frac{680 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,53 \times 1516} = 0,4535$$

Huile essentielle de fenouil :

$$x = \frac{693 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{18,88 \times 1516} = 0,4553$$

Huile essentielle de coriandre :

$$x = \frac{864 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{20,875 \times 1516} = 0,5334$$

Huile essentielle de thym :

$$x = \frac{729 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,86 \times 1516} = 0,5113$$

Huile essentielle de citronnelle blanche (andropogon nardus) :

$$x = \frac{663 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{14,02 \times 1516} = 0,5814$$

Huile essentielle de lemon grass (andropogon citratus) :

$$x = \frac{634 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{13,55 \times 1516} = 0,5698$$

Huile essentielle de géranium rosat :

$$x = \frac{798 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,735 \times 1516} = 0,5726$$

Huile essentielle de genièvre :

$$x = \frac{693 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,35 \times 1516} = 0,4955$$

Huile essentielle de poivre cubèbe :

$$x = \frac{772 \times (20,815 + 1,69) - 1516 \times 1,69}{17,865 \times 1516} = 0,5468$$

CHAPITRE III

Etude des Indices de Réfraction et des Indices d'Iode des Huiles et des Huiles essentielles

Nous avons cru qu'après avoir recherché la chaleur spécifique d'un assez grand nombre d'huiles et d'huiles essentielles, il serait bon d'en déterminer une autre constante physique, afin de mieux faire connaître l'identité des liquides étudiés; nous avons choisi pour cela l'*Indice de Réfraction*.

En outre nous avons pensé que pour les huiles, nous pourrions mettre en regard des deux constantes physiques déterminées, une constante chimique, dans l'intention de mieux caractériser ces huiles; aussi avons-nous établi le *degré iodique* ou *Indice de Hübl* des huiles étudiées.

La connaissance de ces deux constantes donne un renseignement de plus sur les liquides qui ont servi à nos expériences.

I. — Indices de Réfraction

1^o DÉFINITION

Rappelons que lorsqu'un rayon lumineux se réfracte, en se propageant dans un milieu de réfringence différente de celle que possède le milieu où le rayon a pris naissance, on appelle *Indice de Réfraction* du second milieu par rapport au premier, le rapport constant qui existe entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction ; on a ainsi :

$$\frac{\text{Sin. } i}{\text{Sin. } r} = n$$

L'indice de réfraction absolu d'un corps s'entend lorsque le premier milieu est le vide absolu. L'indice de réfraction relatif d'un corps s'entend lorsque le premier milieu est l'air. Mais comme l'indice de réfraction de l'air diffère très peu de l'indice de réfraction dans le vide, ces deux indices se confondent, et dans la pratique, c'est toujours par rapport à l'air que l'on entend l'indice de réfraction.

Parmi les appareils qui permettent de calculer cette constante, nous décrirons rapidement l'oléoréfractomètre de Ferdinand Jean et Amagat ainsi que le réfractomètre de Fery ; nous donnerons ensuite plus de détails sur le réfractomètre d'Abbe que nous avons utilisé dans nos expériences.

2^o OLÉORÉFRACTOMÈTRE DE FERDINAND JEAN ET AMAGAT

Cet appareil se compose d'une cuve métallique munie de deux tubulures opposées sur lesquelles sont

fixés en prolongement, d'un côté un collimateur, de l'autre une lunette. Cette cuve est fermée par deux glaces parallèles, et à son centre est un cylindre métallique creux dans les parois duquel sont fixées deux glaces faisant entre elle un angle connu. On verse dans la cuve une huile type, à réfraction nulle, et dans le prisme creux on verse de l'huile à étudier, sur ce système en envoie un faisceau lumineux fourni par le collimateur; si le liquide examiné a un indice de réfraction différent de l'huile type, il y a déviation de la lumière d'un côté ou de l'autre. La lunette qui reçoit ce faisceau est munie d'un micromètre sur lequel on lit le déplacement du faisceau réfracté, et en se reportant à des tables, on peut juger si le chiffre lu est celui de l'huile pure; dans le cas contraire, il y a des falsifications que l'on déterminera selon le sens et l'importance de la déviation

3^e RÉFRACTOMÈTRE DE FÉRY

Il se compose d'une cuve prismatique creuse, dont les faces sont faites de verres taillés à l'extérieur en lentilles. Cette cuve repose sur une plateforme qui soutient un vernier se déplaçant devant une échelle graduée fixe. Aux extrémités de ce système sont placés, d'un côté un collimateur, de l'autre une lunette. Pour régler l'appareil, on vise la flamme monochromatique produite par du chlorure de sodium brûlant dans une nacelle de platine; et après avoir amené la coïncidence du O du vernier avec celui de l'échelle graduée, on met au point le réticule de la lunette, etc

on fait coïncider avec lui la fente du collimateur. L'appareil étant ainsi réglé, le rayon lumineux monochromatique n'éprouve aucune déviation ; mais si l'on met dans la cuve le liquide à étudier, une déviation se produit, on déplace alors la plate-forme et la cuve à l'aide d'un bouton, et on ramène le rayon à la direction incidente, on lit sur l'échelle et on a l'indice cherché.

4° RÉFRACTOMÈTRE D'ABBE

1° Principe. — Soit deux prismes triangulaires qui sont très rapprochés l'un de l'autre par leurs faces hypoténuses, et supposons que ce système tourne autour d'un axe central. On place entre les deux faces rapprochées de ces prismes une goutte d'un liquide dont l'indice de réfraction soit plus petit que celui des prismes, et en dessous de ce système on fait tomber un rayon lumineux.

Si on fait tourner un tel système autour de son axe qui est horizontal, il arrive une position pour laquelle le rayon tombe sur la substance placée entre les deux prismes sous un angle plus grand que l'angle limite et au lieu de la traverser se réfléchit totalement ; alors l'œil placé dans la direction du faisceau émergeant cesse tout à coup d'apercevoir la lumière.

2° Appareil. — Il se compose d'abord des deux prismes dont nous venons de parler, chacun possède une armature métallique ; l'un est fixe et l'autre mobile vient se fixer sur le premier à l'aide d'un petit ressort qui est muni d'un cran d'arrêt. Ce système est placé sur un axe horizontal qui possède une alidade verti-

cale B, se déplaçant sur un cercle gradué. En dessous du système des deux prismes est un miroir circulaire M qui réfléchit le rayon lumineux, en dessus du système

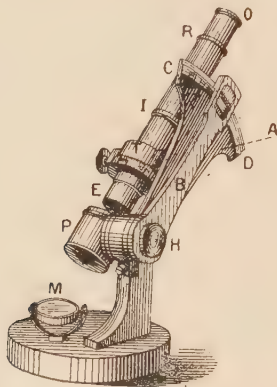


FIG. 3

est une lunette qui reçoit le rayon réfracté. Toutes les parties de l'appareil que nous venons de décrire sont portées sur un pied en métal.

3^o Manuel opératoire. — On doit d'abord s'assurer que l'appareil est convenablement ajusté, pour cela on fait au préalable une expérience avec de l'eau distillée, si l'ajustement est bon, on doit trouver dans cette détermination 1,333.

On se place donc dans une chambre noire, où le rayon lumineux monochromatique est fourni par du chlorure de sodium qui est volatilisé dans une nacelle en platine. On fait ensuite tourner le système des prismes au moyen de l'alidade jusqu'à ce que le prisme fixe ait son hypoténuse horizontale. On retire alors le prisme mobile en appuyant sur l'extrémité du premier ressort; on essuie soigneusement les deux faces voisines

des deux prismes avec une peau de chamois très propre, puis l'on prend avec une baguette en verre une goutte du liquide à étudier que l'on place au milieu de la face horizontale du prisme fixe, enfin on remet en place le prisme mobile.

On fait alors tourner tout l'appareil jusqu'à ce que l'oculaire de la lunette arrive à l'œil de l'observateur et on oriente le miroir inférieur de façon que le rayon réfléchi éclaire uniformément le champ; on met au point sur les fils du réticule que possède la lunette.

On regarde dans la lunette et en faisant tourner le système des prismes à l'aide de l'alidade, on aperçoit le champ de la lunette divisé en deux plages, l'une plus sombre vers le bas, l'autre plus claire vers le haut. Il arrive une position pour laquelle la ligne de séparation très nette des deux plages inégalement éclairées, coïncide exactement avec le point de croisement des fils du réticule; on regarde alors sur la graduation A (fig. 3), la division qui correspond au trait de repère placé sur l'alidade et on a par simple lecture l'Indice de Réfraction cherché. Les résultats que nous avons obtenus seront indiqués sur les tableaux placés plus loin.

II. — Indices d'Iode

1^o DÉFINITION.

On appelle *indice d'iode* ou *degré iodique*, la quantité d'iode fixée par 100 grammes de matière grasse. L'iode peut, en effet, entrer en combinaison avec certaines séries d'acides gras non saturés, ceux des séries

oléique et acrylique par exemple et aussi ceux de la série linoléique.

Cette constante se détermine d'après la méthode indiquée par Hübl qui a donné son nom à ce procédé.

2° SOLUTIONS NÉCESSAIRES

Pour effectuer une recherche de degré iodique les solutions suivantes sont nécessaires.

A. — Solution d'iode :

Iode.....	25
Alcool à 95°.....	500

B. — Solution de bichlorure de mercure :

Bichlorure de mercure.....	30
Alcool à 95°.....	500

C. — Solution d'iodure de potassium :

Iodure de potassium.....	40
Eau distillée.....	400

D. — Solution décinormale d'hyposulfite de soude :

Il faut enfin du chloroforme et de l'empois d'amidon.

3° MANUEL OPÉRATOIRE

On prend deux flacons à large ouverture, bouchés à émeri et de capacité égale à environ 200 c. cubes, dans chacun on met 20 c. cubes de la solution *A* et 20 c. cubes de la solution *B*. On pèse ensuite dans un petit verre de moutre une quantité quelconque *p* (0 gr. 20 à 0 gr. 30 par exemple) de l'huile à examiner et on introduit le tout dans l'un des flacons; on ajoute en même temps 10 c. cubes de chloroforme.

Dans l'autre flacon qui servira de témoin, on ajoute

aussi 10 c. cubes de chloroforme ; on bouche ensuite les deux flacons, on les agite et on les abandonne pendant deux heures.

On dose ensuite l'iode dans les deux flacons et pour cela on ajoute dans le flacon témoin quantité suffisante de solution C pour maintenir l'iode en dissolution, puis 15 à 20 c. cubes d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon. On agite et on titre l'iode total à l'aide de la solution décinormale d'hyposulfite de soude, dont on remplit la burette ; lorsqu'on est arrivé au terme du dosage, on lit sur la burette le chiffre indiqué soit V c. cubes.

$$V \text{ c. cubes} = \text{iode total.}$$

On opère de même façon avec l'autre flacon dans lequel a été placé un poids p d'huile à étudier ; dans ce deuxième dosage à l'aide de la solution décinormale d'hyposulfite de soude, on trouve un nombre de centimètres cubes plus faible soit V' c. cubes.

$$V' \text{ c. cubes} = \text{iode en excès.}$$

$V - V' = \text{iode combiné, c'est-à-dire iode absorbé par le poids } p. \text{ d'huile.}$

On a donc en fin de compte l'équation suivante :

$$\frac{V - V' \times 0,0127}{p} = x$$

x est donc la quantité d'iode absorbé par 1 gr. d'huile, comme le degré iodique doit être rapporté à 100 gr., on multiplie par 100 le résultat obtenu et on a l'indice d'iode cherché.

Comme limite du dosage, on peut, comme nous l'avons dit, se servir d'empois d'amidon, on s'arrête à décoloration; on peut également sans ajouter de l'empois d'amidon, s'arrêter au moment où la coloration rose du chloroforme vient de disparaître. Nous indiquerons plus loin les résultats que nous avons obtenus dans ces déterminations.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS EN TABLEAUX

Les résultats que nous avons obtenus ont été consignés dans les tableaux qui suivent ; en regard des chaleurs spécifiques trouvées, nous avons placé pour chaque huile et huile essentielle la valeur des indices de réfraction, et pour les huiles nous avons indiqué en outre les indices d'iode.

TABLEAU POUR LES HUILES

NOM DE L'HUILE	CHALEUR SPÉCIFIQUE	INDICE de RÉFRACTION	INDICE d'IODE
Olives.....	0,592	1,469	83
Amandes.....	0,658	1,471	96,2
Vaseline.....	0,5124	1,4715	»
Ricin.....	0,6389	1,478	82,7
Huile de foie de morue vierge..	0,5079	1,477	124,2
» » blanche	0,5102	1,4755	137
» » blonde .	0,5083	1,477	149
» » brune ..	0,5136	1,477	179
Phoque.....	0,5054	1,476	135
Croton.....	0,5491	1,477	126
Lin.....	0,593	1,478	151
Colza.....	0,5396	1,4735	102,6
Arachides.....	0,5489	1,469	91,6
Noix.....	0,501	1,4765	144,6
Sésame.....	0,5287	1,4725	114
Œillette.....	0,5869	1,474	134,1
Coton ordinaire.....	0,5193	1,472	109,3
Coton démargarinée.....	0,5282	1,472	111,7
Pied-de-bœuf.....	0,532	1,4685	80,3

TABLEAU pour les HUILES ESSENTIELLES

NOM DE L'ESSENCE	CHALEUR SPÉCIFIQUE	INDICE de RÉFRACTION
Anis vert	0,4719	1,551
Anis étoilé	0,4602	1,550
Anis artificielle (Anéthol).....	0,4969	1,553
Cannelle de Chine.....	0,4497	1,593
Cannelle de Ceylan	0,4755	1,594
Cannelle artificielle	0,4682	1,618
Bergamotte	0,509	1,469
Bergamotte artificielle	0,5286	1,46
Wintergreen.....	0,4070	1,5345
Wintergreen artificielle.....	0,4217	1,534
Citron.....	0,4645	1,4725
Citron artificielle.....	0,5196	1,478
Ionone.....	0,5036	1,501
Néroli.....	0,5429	1,467
Néroli artificielle.....	0,5661	1,467
Amandes amères.....	0,4337	1,5365
Amandes amères artificielle.....	0,3758	1,548
Mirbane	0,3669	1,549
Lavande	0,5295	1,465

TABEAU pour les HUILES ESSENTIELLES (Suite)

NOM DE L'ESSENCE	CHALEUR SPÉCIFIQUE	INDICE de RÉFRACTION
Aspic.....	0,5264	1,466
Romarin.....	0,4705	1,4635
Portugal.....	0,4714	1,466
Camomille.....	0,5230	1,4475
Eucalyptus.....	0,4894	1,4785
Girofle.....	0,4998	1,54
Menthe poivrée du Japon (<i>mentha arvensis</i>)...	0,6484	1,412
Menthe poivrée d'Amérique (<i>mentha piperita</i>) .	0,4773	1,459
Menthe française.....	0,5350	1,4645
Menthe anglaise.....	0,5485	1,466
Cajeput.....	0,4921	1,463
Cumin.....	0,4535	1,504
Fenouil... ..	0,4553	1,487
Coriandre.....	0,5334	1,4805
Thym.....	0,5113	1,481
Citronnelle blanche (<i>andropogon nardus</i>)..	0,5814	1,467
Lemon-grass (<i>andropogon citratus</i>).....	0,5698	1,4925
Géranium rosat.....	0,5726	1,464
Genièvre.....	0,4955	1,477
Poivre cubebe.....	0,5468	1,4935

CONCLUSIONS.

I. — Les constantes physiques des Huiles et des Huiles essentielles étudiées avant nous sont surtout : la densité, la solubilité, le pouvoir rotatoire, le point de solidification, les figures de cohésion, la fluidité, le degré d'échauffement sulfurique.

II. — La connaissance de la chaleur spécifique de ces substances, qui nous a plus particulièrement occupé peut servir à en reconnaître la pureté et contribuer à en dévoiler les falsifications.

III. — En examinant les résultats contenus dans les tableaux et en comparant par exemple les chaleurs spécifiques d'un certain nombre d'essences naturelles ou artificielles ; celles d'anis, de bergamotte, de cannelle, de wintergreen, de citron, d'amandes amères, on voit que les différences sont assez grandes pour que l'indication de la chaleur spécifique constitue à elle seule un précieux renseignement.

IV. — Dans d'autres cas, la chaleur spécifique n'est pas à elle seule caractéristique, mais sa connaissance s'ajoutant à celle des autres constantes physiques peut fournir d'utiles indications au chimiste et au pharmacien.

Vu :

Le Président de la Thèse,
FLORENCE.

Vu :

Le Doyen,
LORTET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 19 Novembre 1902.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
GABRIEL COMPAYRÉ.

BIBLIOGRAPHIE

BEAUVISAGE. — Les Matières grasses.

BORDIER. — Manipulations de physique pharmaceutique. Lyon, 1901.

BORDIER. — 1900. *Journal de Physiologie et de Pathologie*. Chaleur spécifique du sang.

BUIGNET. — Manipulations de physique.

CHARABOT, DUPONT et PILLET. — Les huiles essentielles et leurs principaux constituants.

CHATIN. — Procédés analytiques pour l'essai des huiles. (Thèse de pharmacie. Paris. 1872).

Comptes rendus de l'Académie des Sciences (2^e semestre 1902).

DAMIEN et PAILLOT. — Manipulations de physique.

FERDINAND JEAN. — Chimie analytique des matières grasses.

PIESSE. — Chimie des parfums et fabrication des savons.

SIGALOS. — Physique pharmaceutique.

TORCHON. — Indices de réfraction des huiles. (Thèse de pharmacie. Paris, 1863).

Journal de Physiologie et de Pathologie générale. — (2^e année, n^o 3).

Bulletin de Pharmacie de Lyon. — (23^e année, n^o 9).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION.....	8
 CHAPITRE PREMIER. — <i>Principales constantes physiques et chimiques des huiles et des huiles essentielles.</i>	
I. Principales constantes physiques.....	9
1° Densité.....	9
2° Solubilité.....	11
3° Pouvoir rotatoire.....	12
4° Point de solidification.....	13
5° Figures de cohésion.....	14
6° Fluidité.....	14
7° Degré d'échauffement sulfurique.....	16
8° Luminescence.....	16
II. Principales constantes chimiques.....	17
 CHAPITRE II. — <i>Etude de la chaleur spécifique des huiles et des huiles essentielles.</i>	
I. Définition de la chaleur spécifique.....	19
II. Méthodes utilisées pour sa détermination.....	20
1° Méthode des mélanges.....	20
2° Méthode du réchauffement.....	21
3° Méthode du refroidissement.....	23
a) Principe.....	23
b) Equation.....	23
c) Appareil.....	24

	Pages.
d) Détermination de la valeur en eau du récipient et du thermomètre.....	26
e) Manuel opératoire.....	26
f) Exemple d'analyse.....	29
g) Détermination du temps de refroidissement pour l'eau.....	30
h) Vérification de la méthode.....	32
III. Calculs et résultats.....	35
CHAPITRE III. — <i>Etude des indices de réfraction et des indices d'iodes des huiles et des huiles essentielles.</i>	42
1. Indices de réfraction.....	43
1° Définition.....	43
2° Oléoréfractomètre de Ferdinand Jean et Amagat...	43
3° Réfractomètre de Fèry.....	44
4° Réfractomètre d'Abbe.....	45
II. Indices d'iode.....	47
1° Définition.....	47
2° Solutions nécessaires.....	48
3° Manuel opératoire.....	48
CHAPITRE IV. — <i>Résultats en tableaux</i>	51
Tableau pour les huiles.....	52
Tableau pour les huiles essentielles.....	53
CONCLUSIONS.....	55
BIBLIOGRAPHIE.....	57

